

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROBERTO DOS SANTOS JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO UTILIZANDO ELETRODO ÍON
SELETIVO PARA NITRATO COMO UMA FERRAMENTA DE CONTROLE
OPERACIONAL EM TEMPO REAL**

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROBERTO DOS SANTOS JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO UTILIZANDO ELETRODO ÍON
SELETIVO PARA NITRATO COMO UMA FERRAMENTA DE CONTROLE
OPERACIONAL EM TEMPO REAL**

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico” do Curso de Química,
como requisito parcial para obtenção
do grau de Químico Industrial.

Dr. Eng. Wilam Boschetti
Orientador

Prof^a Dra. Morgana Bazzan Dessuy
Co-orientadora

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Santos Júnior, Roberto dos
Avaliação das etapas de nitrificação e
desnitrificação no tratamento de esgoto doméstico
utilizando eletrodo íon seletivo para nitrato como uma
ferramenta de controle operacional em tempo real /
Roberto dos Santos Júnior. -- 2022.

44 f.

Orientador: Wiliam Boschetti.

Coorientadora: Morgana Bazzan Dessuy.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Esgoto. 2. Lodo ativado. 3. Nitrificação. 4.
Desnitrificação. 5. Controle operacional. I.
Boschetti, Wiliam, orient. II. Dessuy, Morgana
Bazzan, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Sandra Mara Mattos Gravina, por todo amor, incentivo e compreensão. Ao meu pai, Roberto dos Santos, e aos meus irmãos, Cristiano Gravina Farias e Luciano Gravina Farias, por me darem força em todas as etapas do processo. Amo vocês!

Ao meu orientador Dr. William Boschetti, pela dedicação prestada na elaboração deste trabalho. Agradeço, a minha co-orientadora Prof^a Dr. Morgana Bazzan Dessuy pela presteza em colaborar em todas as etapas de desenvolvimento deste projeto. Obrigado por tornarem esta etapa mais leve! Vocês foram incríveis!

Aos meus colegas de trabalho do DMAE que contribuíram para a construção deste trabalho de conclusão. Especialmente, Fernanda Almerón, Elisa Soares e Luciana Monteiro da Equipe Cromato, e Fernanda Rader e Fernando Wilrich da Equipe ETE-Sarandi.

Ao DMAE, por fornecer a estrutura e os materiais necessários para a elaboração deste projeto.

Aos meus amigos, Cláudia Wyrvalski e Lucas Barnet, que carrego no coração desde a época do ensino técnico no IFRS e que não me deixam perder a paixão pelo nosso mundo da Química.

A minha amiga Inayá Lopes que me ajudou muito a estudar nesses anos da graduação e me deu o maior presente da vida, minha afilhada Francesca.

A minha amiga Priscila Poock que foi a pessoa que me indicou e incentivou a realizar um curso Técnico em Química, o divisor de águas na minha vida.

Obrigado à todos os professores da UFRGS que conheci e que tive a oportunidade de conversar, por transmitirem seus ensinamentos que contribuíram para me tornar um profissional melhor.

RESUMO

O lançamento de esgotos domésticos com altas concentrações de nitrogênio nos corpos receptores pode causar uma série de impactos prejudiciais ao meio ambiente, como por exemplo, a eutrofização. Cabe às estações de tratamento de esgotos (ETEs) realizarem a remoção desse contaminante, a fim de minimizar esses impactos. Dentre as possibilidades de tratamento, a remoção biológica do nitrogênio, a qual envolve a redução desse contaminante por meio das etapas de nitrificação e desnitrificação, é a mais adotada. O presente estudo objetiva monitorar o teor de NO_3^- , *in loco*, por meio de um eletrodo íon seletivo (ISE), no processo biológico de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) do sistema de lodos ativados de uma ETE, do município de Porto Alegre. Esse monitoramento é importante para verificar a ocorrência de NDS, assim como buscar uma otimização deste processo por meio de ajustes de operação. Para atingir o propósito foram realizadas análises laboratoriais, durante o período de fevereiro a abril de 2022, a fim de comparar os resultados obtidos pela técnica de ISE - instrumento alternativo a ser utilizado no controle operacional - com os resultados obtidos por cromatografia iônica (CI) – método de referência. Esse monitoramento *in loco* viabilizou uma avaliação mais criteriosa da influência da concentração de NO_3^- das zonas do processo de NDS sobre a qualidade do efluente final, permitindo que variações operacionais pontuais da ETE fossem efetuadas em tempo real. Essas alterações nas condições operacionais resultaram em uma redução de até 50% da concentração de NO_3^- no efluente final.

Palavras-chave: Esgotos. Lodo Ativado. Nitrificação. Desnitrificação. Nitrato. Controle operacional.

ABSTRACT

The discharge of domestic wastewater with high concentrations of nitrogen into the receiving bodies can cause a series of harmful impacts on the environment, such as eutrophication. Wastewater treatment plants (WWTPs) are responsible for removing this contaminant in order to minimize these impacts. Among the treatment possibilities, the biological removal of nitrogen, which involves the reduction of this contaminant through the stages of nitrification and denitrification, is the most used. This study aims to monitor the NO_3^- content, in situ, using an ion selective electrode (ISE), in the simultaneous nitrification and denitrification (SND) biological process of the activated sludge system of a WWTP, located at the city of Porto Alegre. The NO_3^- content verification is important in order to confirm the occurrence of SND process and to assist the optimization of the operational conditions. To achieve this purpose, laboratory analyses were performed during the period from February to April 2022. The results obtained by the ISE technique – considered an alternative tool to be used in operational control – were compared with those obtained by ion chromatography (IC) – the reference method. This in loco monitoring allowed a more detailed evaluation of NO_3^- concentration influence over the SND process zones and final effluent quality, allowing real time variations in the operational conditions of the WWTP. These changes resulted in a reduction of more than 50% of the NO_3^- concentration in the final effluent.

Keywords: Wastewaters. Activated Sludge. Nitrification. Denitrification. Nitrate. Operational control.

LISTA DE ABREVIações

CI – Cromatografia iônica

ETE - Estação de tratamento de esgoto

ISE – Eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*

LAAP - Lodo ativado por aeração prolongada

LOQ - Limite de quantificação

MRC - Material de referência certificado

NDS - Nitrificação e desnitrificação simultânea

OD - Oxigênio dissolvido

UP - Ultrapura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma simplificado dos processos de tratamento de esgoto da estação ETESA	17
Figura 2 - Esquema de NDS da ETESA.....	22
Figura 3 - Pontos de coleta da ETESA.....	26
Figura 4 - Equipamento Metrohm utilizado para análise de determinação simultânea de ânions <i>via</i> Cl	27
Figura 5 - Equipamento Mettler Toledo utilizado para determinação de NO_3^- <i>via</i> ISE	29
Figura 6 - Amostras das zona aerada, decantador e efluente final após a adição da solução tampão	31
Figura 7 - Cromatograma de uma amostra de efluente para avaliação de ânions <i>via</i> Cl	31
Figura 8 - Monitoramento da influência do tempo de desligamento da bomba de recirculação interna no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA	37
Figura 9 - Monitoramento da influência do acionamento de duas bombas de recirculação interna durante 7 h no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA	38
Figura 10 - Monitoramento da influência do acionamento de duas bombas de recirculação interna durante 18 h no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 ESGOTOS: DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E SISTEMAS DE COLETA	12
3.2 SISTEMAS DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO.....	13
3.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ESGOTOS DOMÉSTICOS E A PROBLEMÁTICA DO NITROGÊNIO.....	13
3.3.1 A Eutrofização	14
3.4 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO	15
3.5 PROCESSO DE REDUÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO EM SISTEMA DE LODO ATIVADO POR AERAÇÃO PROLONGADA.....	17
3.5.1 Nitrificação	18
3.5.1.1 Fatores que influenciam a nitrificação.....	19
3.5.2 Desnitrificação	20
3.5.2.1 Fatores que influenciam a desnitrificação.....	20
3.5.3 Nitrificação e desnitrificação simultânea	21
3.6 ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO	22
3.7 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	24
4.2 MATERIAIS E REAGENTES	24
4.3 COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS.....	25
4.4 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE.....	27
4.4.1 Análise por Cl	27
4.4.2 Teste de checagem do ISE para NO₃⁻	28

4.4.3 Análise por ISE para NO_3^-	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 TESTES PRELIMINARES UTILIZANDO ISE.....	30
5.2 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DOS RESULTADOS.....	32
5.2.1 Análise de MRC	32
5.2.2 Ensaio de recuperação	32
5.2.3 Comparação entre ISE e CI	33
5.3 MONITORAMENTO DE NO_3^- <i>VERSUS</i> VARIÁVEIS DA ETE	35
6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS	39
7 CONCLUSÃO	41
8 ETAPAS FUTURAS.....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, o tratamento de águas residuárias de origem doméstica ou industrial era focado na remoção de matéria carbonácea. De fato, esses compostos são grandes poluidores dos corpos hídricos, posto que consomem o oxigênio dissolvido (OD) do meio. No entanto, outros poluentes, como nitrogênio e fósforo, ganharam atenção por causarem o fenômeno da eutrofização e acentuarem ainda mais a poluição.

O processo da eutrofização consiste no crescimento excessivo de algas que formam uma extensa camada na superfície dos corpos d'água, estes enriquecidos em nutrientes, levando ao desequilíbrio do ecossistema aquático por meio da morte de diversas espécies animais e vegetais. Por isso, a remoção de nutrientes no tratamento dos esgotos se faz necessária.

Diante dessa necessidade de remover nitrogênio, o processo biológico por lodos ativados, na presença de OD, tem se tornado bastante difundido. Ao longo do tratamento de esgotos domésticos, o processo de redução do nitrogênio pode ocorrer por meio das etapas de nitrificação e desnitrificação. De uma maneira geral, a nitrificação vem ser a conversão da amônia livre ou ionizada, que representa a maior fração de nitrogênio no esgoto bruto, em NO_3^- ; isso ocorre em duas fases subsequentes: oxidação da amônia a NO_2^- e a NO_3^- realizadas por dois grupos de microorganismos, as *nitrosomas* e as *nitrobactérias*, sob condições aeróbias. Já na desnitrificação, o NO_3^- é convertido a gás N_2 por bactérias heterotróficas facultativas em condições anóxicas, ou seja, que utilizam NO_3^- para oxidar a matéria orgânica, tendo como possíveis intermediários o NO e N_2O , sendo estes igualmente lançados na atmosfera.

No Brasil, a Resolução CONAMA Nº. 430 de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e fixa um limite máximo de emissão de nitrogênio amoniacal total de 20 mg de $\text{NH}_4^+-\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ (esta é uma forma de representação convencional da área ambiental que expressa a concentração em massa de nitrogênio na forma do íon amônio). Contudo, essa resolução não se preocupa em definir limites de emissão das outras formas de nitrogênio, como por exemplo, NO_2^- e NO_3^- , que também apresentam grande potencial poluidor no meio ambiente. Dessa maneira, boa

parte dos sistemas de tratamento empregados no país foi projetada unicamente para contemplar a remoção de amônia.

Um dos temas pouco discutido na literatura e objeto desse estudo é, como a concentração de NO_3^- no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) se comporta quando submetida a variações de configurações operacionais, tais como a quantidade de OD, a recirculação de carga orgânica e a recirculação de carga nitrificada. Logo, a determinação do teor de NO_3^- no processo pode ser uma ferramenta útil para monitorar a ocorrência de NDS, bem como para otimizar essas configurações operacionais e alcançar melhor eficiência desse processo.

2 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo monitorar in loco o teor de NO_3^- , utilizando um medidor de bancada com eletrodo íon seletivo (ISE), no processo biológico de NDS de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), a qual faz uso de lodo ativado no seu sistema, e assim auxiliar na otimização do processo de tratamento.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os resultados de concentração de NO_3^- obtidos pela técnica alternativa ISE com os do método de referência de cromatografia iônica (CI), com o intuito de implementar na estação essa prática alternativa de determinação do teor de NO_3^- , baseado no método 4500-D do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*.

- Avaliar o impacto de variações operacionais da ETE - tais como a frequência dos sopradores mecânicos, que promovem ar difuso para o tanque de aeração; a vazão de recirculação de lodo (carga orgânica); e a vazão de recirculação interna de lodo (carga nitrificada) - na concentração de NO_3^- das zonas do processo de NDS e do efluente final.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESGOTOS: DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E SISTEMAS DE COLETA

O crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico trazem como resultado imediato o aumento do consumo de água e, por consequência, o aumento do volume de água não reaproveitável. Durante o ciclo de uso em diversas atividades humanas, a água vai incorporando diversas substâncias que alteram suas características, e ainda que líquida, passa a ser chamada de água residual ou esgoto. Assim, estas águas residuais contêm basicamente matéria orgânica e mineral, em solução e em suspensão, bem como alta quantidade de bactérias e outros organismos patogênicos e não patogênicos (BRASIL, 2015).

Os esgotos costumam ser classificados de acordo com a sua origem em dois grupos principais: os *esgotos domésticos* e os *industriais*. Os esgotos domésticos são constituídos essencialmente de matéria orgânica, compreendendo as águas que contêm a matéria originada pelos dejetos humanos e as águas residuárias provenientes das atividades domésticas, tais como banho, lavagens de pisos, utensílios, roupas, etc. Incluem também as águas das instalações sanitárias de estabelecimentos comerciais, de empresas e instituições. Os esgotos domésticos também são conhecidos como *esgotos sanitários*. Os esgotos industriais são extremamente diversos porque adquirem características próprias em função do processo industrial empregado, e têm sua composição variando entre matéria orgânica a mineral, geralmente mais rica em sólidos dissolvidos minerais do que os esgotos domésticos. (BRASIL, 2015).

Quanto aos sistemas de coleta, é importante salientar que não se deve permitir o descarte de esgotos industriais diretamente numa rede coletora pública de uma cidade, pois podem oferecer riscos à segurança e problemas na operação da mesma ou ainda interferir nos sistemas de tratamento (BRASIL, 2015). Geralmente, é exigido por órgãos competentes, a depender do tipo de resíduo gerado, que o esgoto industrial seja tratado na própria indústria antes de seu lançamento.

Em se tratando de esgotos domésticos, de acordo com Metcalf e Eddy (2016), a remoção desse tipo de água residuária pode ser por dois sistemas principais de coleta integrados ao de esgotamento sanitário: (1) sistemas de coleta de águas pluviais, onde a vazão é composta na maior parte por água da chuva e, por não

oferecerem risco frente ao esgoto doméstico, podem ser lançadas diretamente aos corpos receptores; e (2) sistemas de coleta de esgotos sanitários, onde a vazão é composta essencialmente de esgoto doméstico, eventuais parcelas não significativas de esgotos industriais e pequenas contribuições de águas pluviais e águas de infiltrações que adentram a rede coletora.

Sabendo disto, os esgotos domésticos merecem atenção especial porque representam um problema de saúde pública. O destino adequado desses esgotos é essencial para o controle e prevenção de doenças e também para o meio ambiente, pela diminuição da poluição do solo e da degradação dos mananciais de abastecimento de água.

3.2 SISTEMAS DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO

Uma das maneiras de evitar que os esgotos domésticos cheguem aos corpos hídricos receptores é pela execução de sistemas adequados de esgotamento sanitário. Esses sistemas incluem, além de uma rede coletora pública de esgoto apropriada, uma ETE que fará com que esta água residuária tenha suas cargas poluidoras reduzidas antes do seu lançamento final. Os sistemas de esgotamento sanitário devem ser eficientes e adaptáveis às condições econômicas e estruturais das cidades (BITTENCOURT; PAULA, 2014). O grau de tratamento de uma ETE está relacionado às características do esgoto a ser tratado e às condições necessárias para a remoção dos poluentes, para então adequar o efluente ao padrão de lançamento exigido pelo órgão ambiental fiscalizador (BRASIL, 2015).

3.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ESGOTOS DOMÉSTICOS E A PROBLEMÁTICA DO NITROGÊNIO

A característica dos esgotos domésticos varia qualitativamente e quantitativamente de acordo com o uso da água, mas normalmente eles contêm 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. As características mais acentuadas dos esgotos domésticos estão atribuídas aos excrementos. As fezes humanas são compostas de restos alimentares ou dos próprios alimentos não transformados pela digestão (proteínas, carboidratos, gorduras), sais minerais e diversos microrganismos do tipo coliformes. Na urina são eliminadas

algumas substâncias, como a ureia, resultantes das reações metabólicas de compostos nitrogenados (proteínas) (BRASIL, 2015). Esses excrementos possuem matéria orgânica, instável, constituída de substâncias como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, que quando combinadas em diferentes formas e proporções, podem formar novos compostos orgânicos em estado sólido, líquido ou gasoso que podem ser prejudiciais ao meio ambiente (VON SPERLING, 1997).

As formas mais comuns e importantes de nitrogênio nos esgotos domésticos brutos e os seus estados de oxidação são: nitrogênio orgânico, NH_3 , NH_4^+ , e pequenas parcelas de NO_2^- , NO_3^- e gás N_2 , que rapidamente é lançado na atmosfera (JORDÃO; PESSÔA, 2017). O nitrogênio orgânico é a fração que corresponde a uma mistura complexa dos compostos orgânicos, incluindo aminoácidos, açúcares aminados e polímeros de aminoácidos que não foram convertidos em amônia por meio da ação de microrganismos (METCALF; EDDY, 2016). A amônia está presente em maior quantidade nos esgotos domésticos porque, já no sistema de coleta e interceptação, são iniciadas as reações de hidrólise e amonificação dos compostos orgânicos menos complexos, incluindo ureia e proteínas. Todavia, a amônia está presente tanto na forma ionizada como na forma livre; isto em função do pH, onde as espécies NH_4^+ e NH_3 ocorrem de forma predominante em pHs menores que 8 e maiores que 11, respectivamente (VON SPERLING, 1997). Sendo que, a amônia livre, é um dos compostos mais tóxicos.

Considerando a presença destas frações de nitrogênio no esgoto doméstico, o despejo de águas residuárias ricas em nitrogênio nos corpos receptores pode contribuir significativamente para o fenômeno da eutrofização.

3.3.1 A Eutrofização

Segundo Figueirêdo et al. (2007), a eutrofização dos corpos d'água significa seu enriquecimento por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento excessivo das plantas aquáticas com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água dos corpos hídricos. Um dos principais problemas relacionados à eutrofização é a proliferação de cianobactérias em detrimento de outras espécies aquáticas.

O excessivo crescimento de cianobactérias, algas e outras plantas aquáticas pode resultar em uma diminuição da concentração de OD nos corpos hídricos, principalmente durante a noite, quando não ocorre fotossíntese. Durante o dia, a produção de oxigênio, pelo menos nas camadas superiores, é exagerada, proporcionando grandes variações diárias nas concentrações de OD. Essas flutuações prejudicam a maioria dos outros organismos. Em casos extremos, pode ocorrer completa perda do OD e estabelece-se uma condição de anaerobiose, matando quase que a totalidade da biota e causando mau cheiro (SOUTO, 2009).

O adequado tratamento das águas residuárias, portanto, se torna fundamental para minimizar contaminações dos corpos receptores e, assim, preservar ao máximo o equilíbrio do ecossistema aquático.

3.4 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

As instalações de tratamento de esgotos são compostas por unidades de tratamento nas quais se processam as operações unitárias, ou processos unitários, que são os responsáveis pela remoção de substâncias indesejáveis, ou a transformação destas em outras mais simples. As operações unitárias costumam ser divididas em função dos fenômenos atuantes, tais quais: operações físicas unitárias que incluem gradeamento, homogeneização e mistura, sedimentação, flotação, filtração; processos químicos unitários que incluem coagulação química e floculação, precipitação química, adsorção, desinfecção; e processos biológicos unitários que incluem oxidação ou estabilização biológica da matéria orgânica, remoção biológica de nutrientes e digestão de lodo (JORDÃO; PESSÔA, 2017).

As ETEs são, então, formadas por uma ou mais combinações de unidades de tratamento selecionadas em função do grau de eficiência desejado. Os níveis de tratamento da fase líquida do esgoto são usualmente classificados como: preliminar, primário, secundário e terciário. Geralmente, a eficiência de remoção de determinado poluente é a relação percentual entre o valor da concentração de entrada menos o valor de concentração de saída. As estações de tratamento apresentam faixas percentuais de eficiência diferenciadas para cada poluente, em função do mecanismo de remoção predominante em cada unidade; logo, os processos de tratamento têm eficiências variáveis, podendo ser ótima para determinado poluente e ruim para outro. Para os esgotos predominantemente domésticos, os parâmetros principais para aferir

a eficiência de um processo de tratamento são: sólidos suspensos totais, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) total, nitrogênio total, fósforo total e coliformes termotolerantes (BRASIL, 2015).

Para auxiliar na representação dos principais processos de tratamento de esgotos envolvidos em uma ETE, a estação ETESA (nome fictício) será utilizada como referência, como demonstrado, de forma ilustrativa, na Figura 1. Inicialmente, o esgoto bruto (afluente) vindo da rede coletora entra na ETESA e já, no primeiro momento, passa por uma grade mecanizada que remove sólidos grosseiros; em seguida esse esgoto é direcionado à etapa seguinte do processo com a ajuda de bombas mecânicas localizadas em uma pequena estação de bombeamento de esgoto (EBE).

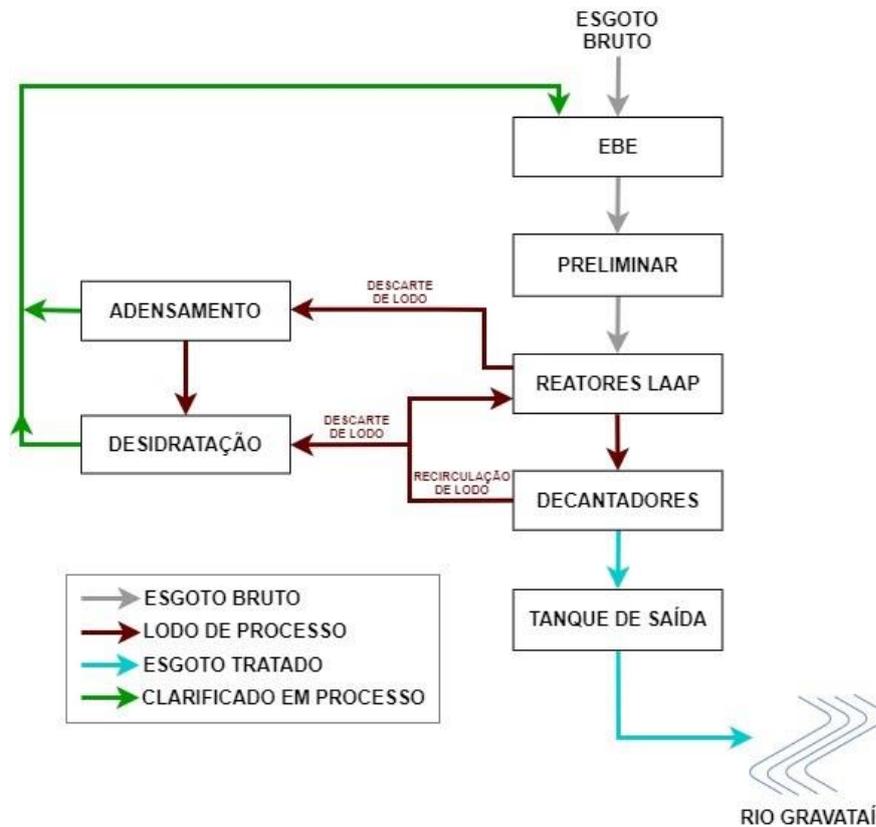
Na etapa do tratamento preliminar, ocorre a remoção de sólidos médios e finos deste esgoto, promovida pela ação de uma grade e uma peneira mecanizadas, respectivamente, e também a remoção de areia e gordura pela ação de sugadores mecânicos.

No tratamento secundário com lodo ativado por aeração prolongada (LAAP), em tanques ou reatores, é onde ocorre a principal etapa do processo, a remoção de nutrientes (N e P) promovida por atividade biológica; ainda no tratamento secundário existem decantadores que irão sedimentar o lodo produzido nos tanques LAAP e separar a fração líquida como efluente tratado.

A etapa terciária do tratamento ocorre no tanque de saída, onde o efluente tratado pode ou não ser submetido à uma desinfecção utilizando cloro e, assim, ser lançado ao manancial como efluente final.

O tratamento do lodo excedente no processo se dá por adensamento em sistema de flotação, para concentrar o teor de sólidos, e posterior sistema de desidratação por centrifugação, para retirar o máximo possível de água do lodo; por fim, o lodo é destinado a aterro sanitário. As águas removidas nas etapas de adensamento e desidratação denominam-se clarificados em processo; essas retornam ao início do processo da ETESA.

Figura 1 - Fluxograma simplificado dos processos de tratamento de esgoto da estação ETESA



Fonte: o autor.

3.5 PROCESSO DE REDUÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO EM SISTEMA DE LODO ATIVADO POR AERAÇÃO PROLONGADA

Lodo ativado é o floco produzido pelo crescimento de bactérias, na presença de OD por aeração prolongada, durante o tratamento do esgoto e pelo acúmulo de lodo já formado que retorna ao processo (EKMAN; SAMUELSSON; CARLSSON, 2003). Em resumo, de acordo com Jordão e Pessôa (2017), nos sistemas de lodos ativados, o esgoto bruto e o lodo já existente devem ser intimamente misturados, agitados e aerados em tanques de aeração, para subsequente separação da nova massa de lodo formada por sedimentação em decantadores; assim, a maior parte do novo lodo retorna para o processo, enquanto uma parcela menor (lodo em excesso) é retirada para desidratação. Segundo Von Sperling (1997), isso faz com que parte da biomassa permaneça ativa no sistema por um período mais longo, podendo aproveitar boa parte dos nutrientes recebidos, em detrimento de uma menor disponibilidade de

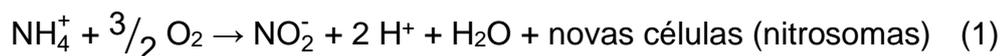
alimento que atenda todas as bactérias. Então, algumas bactérias, para sobreviverem, passam a utilizar nos seus processos metabólicos a própria matéria orgânica que está nas suas células, e essa matéria orgânica celular é convertida em CO₂ e água por meio da respiração. Isso vai gerar uma estabilização da biomassa, que nada mais é, do que o lodo estabilizado; ou seja, o lodo com alta remoção de matéria orgânica.

Zoppas (2012) afirma que esse tipo de sistema faz com que alguns processos realizados por microrganismos provoquem mudanças no estado de oxidação do nitrogênio. Estes processos são iguais aos que ocorrem no ciclo natural do nitrogênio, como: fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação. Todavia, uma ETE é configurada para fornecer condições para o desenvolvimento de bactérias nitrificantes e desnitrificantes, uma vez que, principalmente a etapa de amonificação, já acontece nos esgotos naturalmente conforme visto no item 3.3.

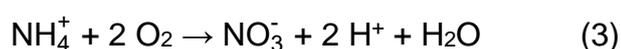
Considerando a etapa secundária da ETESA, onde a ação biológica desempenha papel fundamental, especialmente quanto à redução de compostos nitrogenados, é importante conhecer como se processam as etapas de nitrificação e desnitrificação. Logo, as principais transformações das formas de nitrogênio durante esses processos serão discutidas a seguir.

3.5.1 Nitrificação

Nitrificação é o termo utilizado para descrever o processo biológico de duas etapas em que bactérias autotróficas oxidam a amônia a NO₂⁻ e posteriormente a NO₃⁻ (METCALF; EDDY, 2016). Dois grupos de microrganismos realizam este processo na presença de OD: as *nitrosomas* e as *nitrobactérias*; de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente (JORDÃO; PESSÔA, 2017).



A reação global é representada pela Equação 3.



Nas Equações 1, 2 e 3 acima, deve-se notar os seguintes pontos: o consumo de oxigênio livre (geralmente referido como demanda nitrogenada) e a liberação de H^+ , que consome a alcalinidade do meio, possivelmente reduzindo o pH (VON SPERLING, 1997). Logo, tanto o monitoramento do OD como do pH são ferramentas fundamentais para auxiliar na otimização do processo de tratamento de esgotos. Por exemplo, considerando-se a obtenção de um pH igual a 7,0 no afluente da estação ETESA, isso indica que praticamente todo nitrogênio amoniacal está na forma de NH_4^+ , conforme discutido no item 3.3; assim sendo, a estação precisa estar ajustada para o tratamento desta forma de nitrogênio.

3.5.1.1 Fatores que influenciam a nitrificação

De acordo com Von Sperling (1997), diversos fatores influenciam diretamente na taxa de crescimento dos organismos nitrificantes e, como consequência, a taxa de oxidação da amônia, dentre eles: temperatura, pH e oxigênio dissolvido.

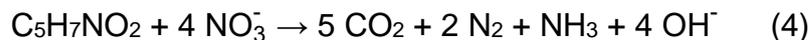
- *Temperatura*: a ocorrência da nitrificação se dá em temperaturas ótimas que encontram-se na ordem de 25 a 36 °C;
- *pH*: para a estabilidade do desempenho, é desejável manter-se o pH na faixa de 6,5 a 8,0;
- *Oxigênio dissolvido*: pré-requisito indispensável para a ocorrência da nitrificação. Para garantir que pontos de difícil acesso para oxigênio, como no interior dos flocos do lodo ativado, deve ser mantida uma concentração mínima de 0,20 mg $O_2.L^{-1}$ no tanque de aeração.

Deve-se salientar que, o monitoramento desses fatores é realizado diariamente na ETESA. Sendo a concentração de OD podendo ser ajustada através do controle de sopradores mecanizados que injetam ar difuso. No entanto, ajustes na temperatura do processo não podem ser realizados porque este parâmetro depende diretamente das condições climáticas. Da mesma forma, o controle de pH não pode ser realizado, sendo o mesmo dependente dos valores que chegam no esgoto bruto.

3.5.2 Desnitrificação

A desnitrificação biológica consiste na conversão de NO_3^- ou NO_2^- a formas reduzidas de nitrogênio, como NO , N_2O e gás N_2 (METCALF; EDDY, 2016). Como esta conversão acontece a partir dos nitratos e não da amônia, é necessário que antes tenha ocorrido a nitrificação.

Von Sperling (1997) diz que os microrganismos envolvidos na desnitrificação são bactérias heterotróficas facultativas que existem normalmente nos esgotos domésticos, como por exemplo, *Pseudomonas* e *Micrococcus*. Para que a desnitrificação aconteça, tais microrganismos necessitam de uma fonte de carbono orgânico (doador de elétrons) disponível, que pode ser adicionado externamente, como metanol, ou pode estar presente no próprio esgoto doméstico na biomassa de lodo ativado. A reação de desnitrificação para o esgoto doméstico é vista na Equação 4.



Na reação acima, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ corresponde a composição típica da célula bacteriana. Sabe-se, também, que NO_3^- é utilizado como fonte de oxigênio para os microrganismos desta etapa, desde que em condições de ausência de oxigênio, denominada condições anóxicas.

3.5.2.1 Fatores que influenciam a desnitrificação

Segundo Bueno (2017), alguns dos fatores que influenciam no processo de desnitrificação, são os mesmos fatores que da nitrificação, porém em outras condições.

- *Oxigênio dissolvido*: a ausência de oxigênio é um pré-requisito fundamental para a ocorrência da desnitrificação. É necessário que haja condições anóxicas ao floco.
- *Temperatura*: a taxa de desnitrificação aumenta com a temperatura até um valor ótimo de 40 °C;

- *pH*: a dependência do pH na desnitrificação é muito menos acentuada que na nitrificação, de modo que, quando há condições favoráveis de pH para nitrificar, a desnitrificação também se desenvolverá bem.

Na ETESA, o monitoramento e o controle desses fatores funcionam basicamente da mesma forma que especificado no item 3.5.1.1. Com exceção ao controle de OD, onde não há sopradores mecânicos para injeção de ar difuso.

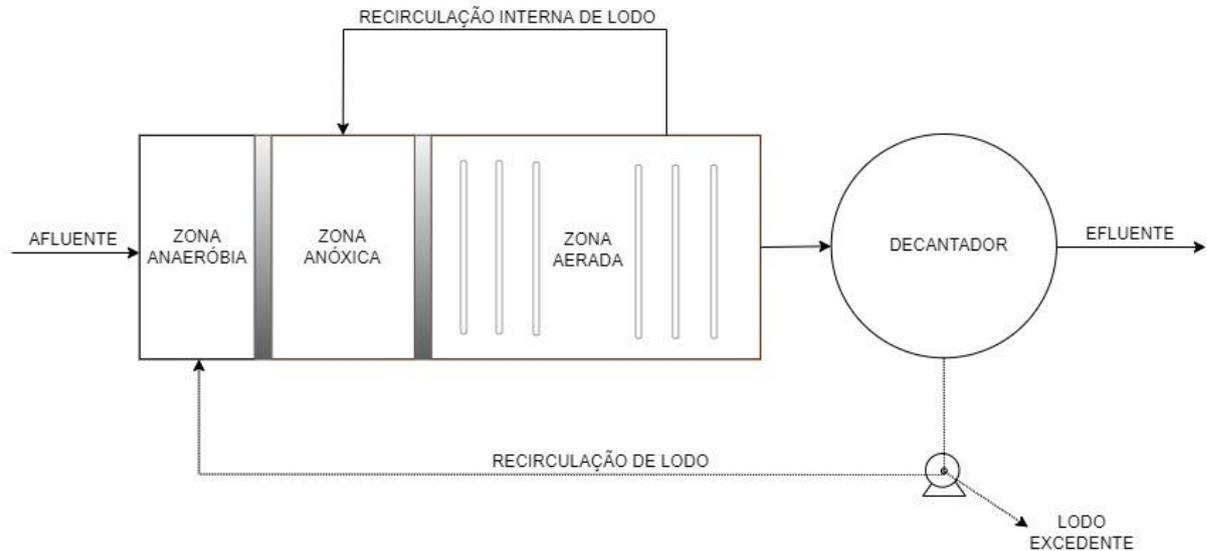
3.5.3 Nitrificação e desnitrificação simultânea

A NDS é uma alternativa de otimização do processo de redução de nitrogênio durante o tratamento de esgotos domésticos, onde esses processos ocorrem em um mesmo reator ou tanque, com compartimentos interligados, ou seja, ao mesmo tempo (ZOPPAS, 2012).

A Figura 2, mostra como funciona o processo NDS com sistema de lodos ativados da ETESA, onde um único tanque é subdividido em três zonas comunicantes. A zona anaeróbia permite o desenvolvimento de microrganismos armazenadores de fósforo no sistema, sendo removidos desse sistema como lodo excedente. A zona anóxica é onde ocorre a desnitrificação, ou seja, onde as formas gasosas de nitrogênio são formadas; nessa zona é recebido o NO_3^- recirculado da zona subsequente. A zona aerada é onde ocorre a nitrificação, ou seja, a formação de NO_3^- pela oxidação da amônia. O OD presente nesse tanque é promovido pelo ar difuso inserido no tanque por sopradores mecânicos.

Caso não houvesse a recirculação de NO_3^- da zona aerada para a zona anóxica (recirculação interna), a única forma de retorno dessa carga nitrificada seria *via* o lodo de retorno dos decantadores, o que ocasionaria a ocorrência de desnitrificação nos próprios decantadores (VON SPERLING, 1997). Todavia, o retorno de lodo dos decantadores atua como substrato orgânico, assim como o esgoto afluente que está sempre chegando, fornecendo o carbono doador de elétrons para as reações de oxirredução com NO_3^- ; logo, o processo também pode ser chamado de desnitrificação por substrato (METCALF; EDDY, 2016).

Figura 2 - Esquema de NDS da ETESA



Fonte: o autor.

Como esses processos são baseados nas transformações, principalmente, do nitrogênio amoniacal em N_2 devido à atuação de microrganismos, nem sempre é possível garantir conversões totais para eliminação de nitrogênio. Em outras palavras, para que uma ETE obtenha uma Licença de Operação (LO), a mesma precisa seguir a legislação vigente.

3.6 ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO

A legislação vigente no Brasil referencia somente o controle de nitrogênio amoniacal no efluente final; não há nenhuma exigência legal na obtenção de LO para uma ETE quanto ao monitoramento de outras formas de nitrogênio.

No Brasil, a Resolução Nº. 430 de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e fixa um limite máximo de emissão de nitrogênio amoniacal de 20 mg de $NH_4^+-N.L^{-1}$. No Rio Grande do Sul, a Resolução Nº. 355 de 2017, do Conselho Estadual do Meio Ambiente (Consema), dispõe sobre os critérios e padrões de lançamento para efluentes líquidos sanitários, e também estabelece um limite máximo para o mesmo parâmetro, nitrogênio amoniacal, de 20 mg de $NH_4^+-N.L^{-1}$. Contudo, essas resoluções não se preocupam em estabelecer critérios de emissão das outras espécies de nitrogênio.

Uma das formas de nitrogênio que merece atenção é o NO_3^- , composto marcante no processo de nitrificação e desnitrificação. Apesar de não haver legislação que estabeleça limites de lançamento deste composto em efluentes líquidos sanitários, a Portaria Nº. 888 de 2021, do Ministério da Saúde, define os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, definindo um limite máximo de 10 mg de NO_3^- -N.L⁻¹. De acordo com Zoppas, Bernardes e Meneguzzi (2016), o excesso de NO_3^- em águas representa um potencial risco para a saúde, pois pode ser reduzido a NO_2^- e se combinar com a hemoglobina do sangue, o que causa a meta-hemoglobinemia em recém-nascidos e em adultos com particular deficiência enzimática.

Vale lembrar que, o corpo hidrográfico receptor de efluentes oriundos de ETES pode ser o mesmo que abastece as Estações de Tratamento de Água (ETAs), mudando apenas os pontos de despejo e captação.

3.7 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO

Considerando a estação ETESA, o monitoramento de nitrogênio para atender a legislação vigente se dá através dos seguintes métodos de referência: NBR 13.796 para determinação de nitrogênio orgânico e total e o método 350.2 da *U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)* para determinação de nitrogênio amoniacal. A estação ETESA também monitora a presença dos ânions Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- e SO_4^{2-} pela técnica de Cl seguindo as recomendações do método 4110 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. No entanto, a Cl, por ser uma técnica mais sofisticada, demanda gastos com manutenção do instrumento, colunas, reagentes, sendo a análise, neste caso, realizada fora da ETESA.

Alternativamente à Cl, uma das possibilidades de monitoramento do teor de NO_3^- é utilizando o método do ISE. Este é um método de medidas potenciométricas diretas para determinar a atividade de uma variedade de cátions e ânions. Ou seja, o método requer apenas uma comparação do potencial desenvolvido na célula quando o eletrodo indicador é imerso na solução do analito, com seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão de concentrações conhecidas do analito (SKOOG, 2015). Segundo o método 4500 D do *Standard Methods for the Examination of Water*

and Wastewater, o princípio da técnica é baseado no uso de um eletrodo sensor seletivo para o íon NO_3^- que desenvolve um potencial através de uma membrana polimérica fina e inerte que mantém o líquido trocador iônico protegido. Para eliminar interferências, o método utiliza-se de uma solução tampão contendo: 0,05 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ para complexar ácidos orgânicos; 0,01 M de Ag_2SO_4 para precipitar íons Br^- , Cl^- , I^- , CN^- e HS^- ; 0,02 M de H_3BO_3 para acidificar o meio e eliminar o íon HCO_3^- ; 0,025 M de $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ para remover NO_2^- ; e um ajuste de pH para 3,0 com solução 0,10 M de NaOH para manter a força iônica constante.

Considerando a baixa complexidade do ISE, quando comparado com a CI, ele se torna uma ferramenta bastante atrativa para o monitoramento, *in loco*, da concentração de NO_3^- , gerando informações importantes que podem ser usadas para acompanhar e otimizar o processo de NDS da ETESA.

4 METODOLOGIA

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos: uma centrífuga de laboratório, modelo Baby® I 206-BL (Fanem, Bangalore, Índia), um cromatógrafo iônico, modelo 930 Compact IC Flex (Metrohm, Herisau, Suíça), um medidor eletrodo íon seletivo de bancada, modelo Seven Compact S220 (Mettler Toledo, Columbus, EUA), um pHmetro de bancada com medidor de temperatura, modelo DM-22 (Digimed, São Paulo, Brasil) e uma balança analítica, modelo AA-200 (Denver Instrument Company, New York, EUA).

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Para o método que envolve a análise *via* CI, foram utilizadas adequadas diluições de um Material de Referência Certificada (MRC) estoque - ICNNO31, 1005 ± 3 mg de $\text{NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ (Inorganic Ventures, Christiansburg, EUA), como solução padrão de NO_3^- , assim como os reagentes Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA) para preparo de solução eluente $3,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e H_2SO_4 P.A. para preparo de solução supressora $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

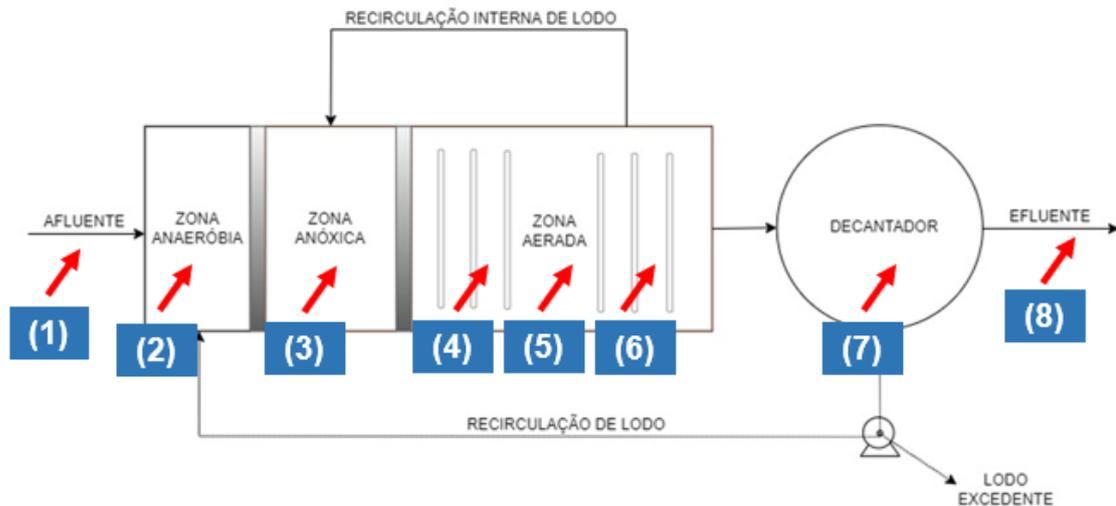
Para o método envolvendo ISE, foi utilizado o reagente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Synth, São Paulo, Brasil) para o preparo de uma solução $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a ser usada no teste do eletrodo. No preparo da solução tampão foram utilizados os seguintes reagentes: 17,32 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Synth), 3,43 g de Ag_2SO_4 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); 1,28 g de H_3BO_3 (Synth) e 2,52 g de $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (Neon, São Paulo, Brasil), esses sais foram dissolvidos em aproximadamente 800 mL de água ultrapurificada (UP) e o pH ajustado a 3,0 com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (Dinâmica, São Paulo, Brasil), e por fim a solução avolumada a 1,0 L. A solução estoque de NO_3^- foi preparada a partir do sal de NaNO_3 (Sigma-Aldrich), obtendo-se concentração final de 1000 mg de $\text{NO}_3^- \cdot \text{N.L}^{-1}$. Adequadas diluições desta solução estoque foram empregadas ao longo do trabalho.

Todas as soluções foram preparadas com água UP por um sistema Milli-Q (Merck, Darmstadt, Alemanha), resultando em uma água com resistividade de $17,8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.3 COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS

O presente trabalho foi realizado, durante o período de fevereiro até abril de 2022, na ETESA, localizada em Porto Alegre/RS, que trabalha com o sistema de NDS. Foram coletadas amostras para a o monitoramento do teor de NO_3^- nos seguintes pontos do tratamento da ETESA, vistos na Figura 3: (1) Afluente; (2) Zona anaeróbia; (3) Zona anóxica; (4, 5, 6) Zonas aerada 1A, 1B e 1C; (7) Decantador e (8) Efluente. O ponto 1 foi coletado na superfície do canal de entrada. Os pontos 2 a 7 foram coletados a, aproximadamente, 1 metro de profundidade. O ponto 8 foi coletado em uma torneira adaptada a um tanque de saída. A decisão de coletar amostras em três pontos da zona aerada foi devido à presença de três sensores que monitoram a concentração de OD na mesma, ou seja, os pontos de coleta foram próximos aos sensores; o mesmo valeu para o ponto de coleta da zona anóxica.

Figura 3 - Pontos de coleta da ETESA



Após a realização das coletas, a temperatura e o pH de cada amostra foram registrados. Também, os valores de OD da zona anóxica e aerada, que são medidos por sondas, em tempo real, localizadas diretamente em cada uma dessas zonas do tanque de LAAP. Esses valores de OD foram resgatados do sistema automatizado da ETESA no horário mais próximo da coleta.

As amostras dos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram centrifugadas para separação de sólidos suspensos. A rotação utilizada na centrífuga de bancada foi de 2800 rpm durante 5 minutos. O sobrenadante das amostras centrifugadas e as amostras dos pontos 7 e 8, que eram amostras com baixíssima quantidade de sólidos suspensos, foram fracionadas; uma parte para ser analisada *via* ISE, na própria ETESA, e outra parte *via* CI, sendo esta realizada fora da ETESA, no Laboratório de Análises Instrumentais por Cromatografia (localizado em Porto Alegre).

As frações analisadas por ISE foram realizadas no mesmo dia da coleta. As frações encaminhadas para análise por CI foram acondicionadas em frascos de polietileno de 250 mL e conservadas sob refrigeração para determinação em até 48h.

Por fim, outro procedimento empregado no tratamento das amostras analisadas por ISE foi, após a adição da solução tampão, as mesmas foram filtradas em membrana de 0,45 µm de porosidade, devido à formação de sólidos suspensos.

4.4 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

4.4.1 Análise por CI

Ao longo deste trabalho, a análise por CI foi considerada como referência na determinação de NO_3^- , visto que a mesma já era tida como uma metodologia consolidada na ETESA. Vale ressaltar que todas as análises cromatográficas foram realizadas fora da estação, no Laboratório de Análises Instrumentais por Cromatografia. Este laboratório segue como referência para determinação de NO_3^- o método 4110-B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

As condições do CI (Figura 4) para realização da análise foram: detector de condutividade atuando na faixa de $14,60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, volume de injeção igual a $20 \mu\text{L}$, fluxo de eluente igual a $1,00 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura do forno em $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de corrida igual a 25 minutos. O eluente utilizado foi uma solução de Na_2CO_3 $3,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a solução supressora foi de H_2SO_4 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A curva analítica do método foi construída utilizando como base o MRC ICNNO31.

Figura 4 - Equipamento Metrohm utilizado para análise de determinação simultânea de ânions *via* CI



Fonte: o autor, 2022.

Além disso, o CI possui bomba de alta pressão inteligente (*iPump*), amortecedor de pulsação, desgaseificador de eluente integrado, um forno de colunas

que vai de 5 até 80 °C e sistema de supressão química para reduzir a condutividade do eluente de ânions e aumentar o sinal dos analitos. O equipamento também é acoplado a um amostrador automático modelo 858 *Professional Sample Processor* que possui um sistema de ultrafiltração de amostras e um sistema tecnológico *STREAM (Suppressor Treatment with Reused Eluent After Measuring)* para economia e redução no uso de reagentes. A coluna é do tipo *Metrosep A Supp 7 – 250/4,0* com pré-coluna de proteção e o controle do equipamento foi realizado pelo programa *Software Magic Net 3.3 Professional*.

Antes de dar início a análise, uma prova em branco foi realizada, filtrando cerca de 150 mL de água UP em uma membrana de 0,45 µm de porosidade. As amostras recebidas da ETESA também foram filtradas no mesmo tipo de membrana. Após essa filtração, o branco e as amostras são colocados em tubos vials previamente ambientados, que são dispostos no amostrador automático do equipamento para poder dar início a execução da análise. A análise do branco e das amostras foram realizadas em duplicata.

4.4.2 Teste de checagem do ISE para NO_3^-

Inicialmente, segundo o fabricante, deve ser realizado um teste de checagem do funcionamento do eletrodo seletivo utilizando uma mistura de 100 mL de água UP e 2 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 mol.L⁻¹, mantida sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionado 1,0 mL de solução estoque de 1000 mg de NO_3^- -N.L⁻¹ e, após aproximadamente 1,0 minuto de estabilização, anotado o valor de mV. Depois, foi adicionado 10,0 mL da mesma solução estoque e, passados aproximados 1,0 minuto, anotado o valor de mV.

4.4.3 Análise por ISE para NO_3^-

O medidor de íon seletivo utilizado neste trabalho (Figura 5) possui faixa de medição da concentração de íons NO_3^- entre 10^{-9} a $9,99^{+9}$ e precisão na concentração de íons de 0,5% (segundo o fabricante). A faixa de temperatura precisa ser de -30 até 130 °C. Possui sensor eletrodo combinado para íon seletivo de NO_3^- , modelo *Perfection Comb NO3* com membrana do tipo polimérica. A solução eletrólito de

referência, utilizada para enchimento do eletrodo, foi uma solução comercial *Perfection Ion Electrolyte F* da própria Mettler Toledo.

Figura 5 - Equipamento Mettler Toledo utilizado para determinação de NO_3^- via ISE



Fonte: o autor, 2022.

Para a determinação de NO_3^- , seguiu-se as recomendações do método 4500 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Para tanto, a partir da solução estoque de $1000 \text{ mg de NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ foram preparadas soluções de trabalho para a construção da curva de calibração com cinco pontos, nas concentrações de $1,0$ até $50,0 \text{ mg de NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$. Esses pontos da curva foram medidos colocando uma alíquota de cada concentração em copo de béquer juntamente com uma alíquota de solução tampão, alcançando uma proporção de $1:1$ (padrão:tampão). Procedeu-se a leitura no equipamento, mantendo sempre a mistura sob agitação magnética. Para as amostras, o mesmo procedimento descrito, adição de solução tampão $1:1$ (amostra:tampão), foi realizado. Uma solução contendo água UP (branco) com tampão também foi analisada. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES PRELIMINARES UTILIZANDO ISE

Considerando que as determinações de NO_3^- nas amostras da ETESA seriam realizadas tomando como referência o método 4500 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, alguns testes iniciais foram verificados. Primeiramente, realizou-se uma avaliação do ISE, através de medições de soluções padrão com concentração de 1,0 e 10,0 mg de NO_3^- -N.L⁻¹, para verificar o funcionamento do eletrodo, como descrito no item 4.4.2. De acordo com o fabricante, o valor esperado para a diferença de potencial entre as leituras deveria estar entre de -54 e -60 mV. Os valores encontrados na primeira e segunda adição das soluções padrão de 1,0 e 10,0 mg de NO_3^- -N.L⁻¹, foi de 11,4 mV e -45,1 mV, respectivamente, obtendo-se uma diferença de potencial de -56,5 mV, estando dentro da faixa recomendada. Este procedimento foi realizado em todas as utilizações subsequentes do ISE e, como resultado, os valores obtidos sempre variaram como o recomendado.

Outra verificação preliminar foi quanto à análise de amostras de efluente, em processo de tratamento, da estação. Coletaram-se amostras da zona aerada, responsável pela transformação de nitrogênio amoniacal em NO_3^- , do decantador e do efluente final; estas amostras foram centrifugadas, o sobrenadante misturado com a solução tampão (item 4.4.3) e, então, as medidas com o ISE realizadas. No entanto, após a adição de solução tampão, observou-se a formação de sólidos suspensos (Figura 6) e, também, uma demora significativa na medição de diferença de potencial pelo eletrodo (mais de 3,0 minutos para estabilização do sinal). A presença de sólidos pode estar diretamente associada à formação de AgCl , visto que a prata foi adicionada na forma de Ag_2SO_4 , através do tampão, para minimizar interferências, sendo esta a principal função do tampão. Já o Cl^- é comumente encontrado nos esgotos domésticos, de acordo com Cao (2018), e esse fato foi evidenciado após análise cromatográfica (Figura 7), onde é encontrada uma concentração de 55,24 mg de Cl^- .L⁻¹. Decidiu-se, então, filtrar as amostras, após adição de tampão, utilizando uma membrana de 0,45 μm de porosidade. O resultado das análises das amostras filtradas foi uma estabilização mais rápida do sinal, menos de 1 minuto.

Para verificar se havia perdas de NO_3^- no processo de filtração (após adição do tampão), foram realizados testes de recuperação. Uma alíquota 1,0 mL da solução

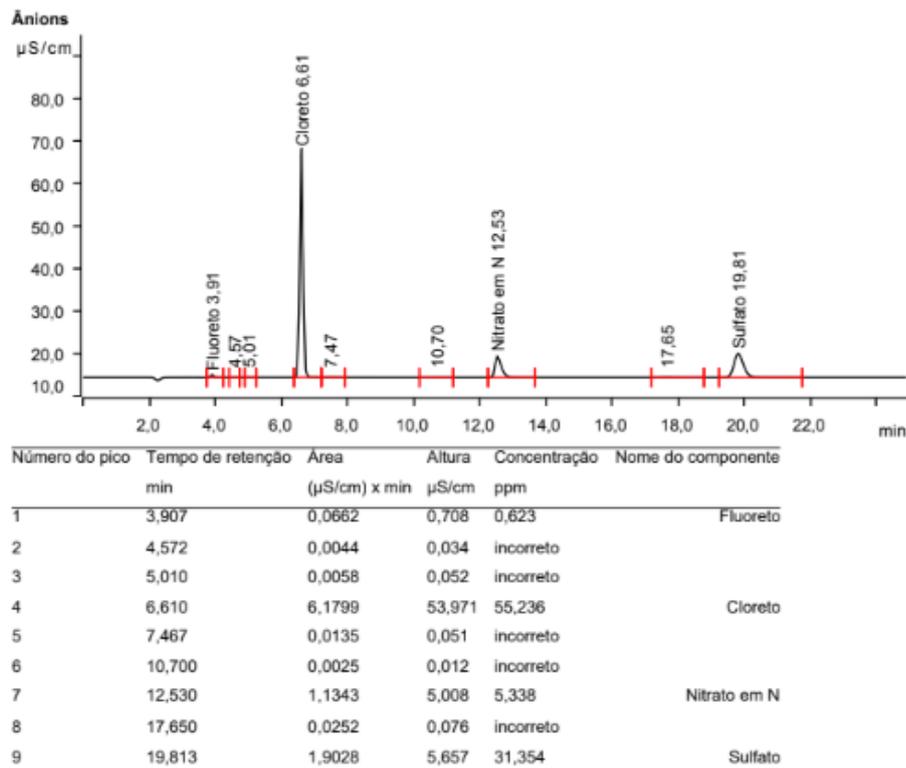
padrão de 50,0 mg NO₃⁻-N.L⁻¹ foi adicionada a um volume final de 50 mL de amostra + tampão antes da filtração. A mistura padrão/amostra/tampão foi filtrada e analisada pelo ISE. Este procedimento foi realizado em triplicata. Os resultados do teste mostraram recuperações médias de 105 ± 1%. Confirmando, portanto, que não havia perdas de NO₃⁻ durante o processo de filtração.

Figura 6 - Amostras das zona aerada, decantador e efluente final após a adição da solução tampão



Fonte: o autor, 2022.

Figura 7 - Cromatograma de uma amostra de efluente para avaliação de ânions *via* Cl



Fonte: Laboratório de Análises Instrumentais por Cromatografia, 2022.

5.2 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DOS RESULTADOS

Para quantificação das amostras *via* ISE foi construída uma curva de calibração. As medições de cinco pontos na faixa de concentração de 1,0 a 50,0 mg de NO_3^- -N.L⁻¹ apresentaram um coeficiente de determinação (r^2) maior que 0,99; valor recomendado pelo método 4500 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. O limite de quantificação (LOQ) do método 4500 D é de 0,42 mg de NO_3^- -N.L⁻¹. As medições do branco analítico sempre resultaram em valores abaixo do LOQ.

Para verificar a exatidão dos resultados, diferentes abordagens foram empregadas.

5.2.1 Análise de MRC

O MRC ICNNO31, que apresenta concentração 1005 ± 3 mg de NO_3^- -N.L⁻¹, foi analisado pelo ISE, seguindo o procedimento até aqui discutido. Foi realizada a medição de uma solução 10,05 mg de NO_3^- -N.L⁻¹, preparada a partir da diluição do MRC. A concentração de $9,93 \pm 0,16$ mg de NO_3^- -N.L⁻¹ foi obtida. Utilizando o teste *t-Student* a um nível de confiança de 95%, pode-se afirmar que os dois valores são estatisticamente concordantes ($t_{\text{calculado}} = 1,24 < t_{\text{crítico}} = 2,78$).

5.2.2 Ensaio de recuperação

Nesta etapa, o intuito foi verificar se nenhuma quantidade de NO_3^- era perdida no processo de separação do lodo por centrifugação.

Foi utilizada adição de uma alíquota de 8,0 mg de NO_3^- -N.L⁻¹ de solução padrão, sempre antes da centrifugação, nas amostras da zona aerada, da zona anóxica e da zona anaeróbia. As amostras foram analisadas em duplicata pelo método Cl e triplicata pelo método ISE. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1, bem como as porcentagens de recuperação média do padrão adicionado.

Tabela 1 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação realizados nos métodos ISE e CI

Amostras	Recuperação média por ISE (%)	Recuperação média por CI (%)
Zona Anaeróbia c/ lodo	109 ± 4	101 ± 1
Zona Anóxica c/ lodo	87 ± 2	85 ± 4
Zona Aerada c/ lodo	109 ± 2	102 ± 4

Fonte: o autor, 2022.

A zona anóxica apresentou uma recuperação de cerca de 86% para os dois métodos, o que faz sentido já que nessa zona do tratamento é onde há as bactérias desnitrificantes que irão reagir com o NO_3^- presente nesse lodo. As zonas anaeróbia e aerada, após a centrifugação, apresentaram recuperações entre 101 e 109% para os dois métodos, o que está concordante com o Guia DQO-CGCRE-08 do INMETRO de 2016, que recomenda variações de ensaios de recuperação na faixa de 80 a 110% para a concentração do analito adicionada. Pode-se assumir, também, que não há perdas de NO_3^- durante a centrifugação porque possivelmente o NO_3^- fica solubilizado no sobrenadante e não retido no lodo.

5.2.3 Comparação entre ISE e CI

Foram realizadas análises para determinação do teor de NO_3^- em todos os pontos da ETESA citadas no item 4.3. Após o preparo das amostras, as mesmas foram fracionadas para análise no método ISE e no método CI (descrito no item 4.5.1). Os resultados das análises das amostras está na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da concentração (média \pm desvio padrão) mg de NO_3^- -N.L⁻¹ entre o método ISE (n=3) e o método CI (n=2), com $t_{\text{crítico}} = 5,84$ e nível de confiança de 99%

Amostras	Concentração	Concentração	$t_{\text{calculado}}$
	média \pm desvio (mg. NO_3^- -N.L ⁻¹) por ISE	média \pm desvio (mg. NO_3^- -N.L ⁻¹) por CI (método de referência)	
Afluente	< LOQ*	< LOQ**	-
Zona Anaeróbia	< LOQ*	0,93 \pm 0,02	-
Zona Anóxica	4,95 \pm 0,14	4,38 \pm 0,07	5,29
Zona Aerada 1A	4,89 \pm 0,13	4,63 \pm 0,07	2,62
Zona Aerada 1B	4,83 \pm 0,15	4,59 \pm 0,08	2,10
Zona Aerada 1C	4,84 \pm 0,17	4,54 \pm 0,06	2,30
Decantador	5,80 \pm 0,19	5,46 \pm 0,09	2,27
Efluente	5,91 \pm 0,09	5,53 \pm 0,01	5,71

*LOQ=0,42 mg. NO_3^- -N.L⁻¹ **LOQ=0,17 mg. NO_3^- -N.L⁻¹

Fonte: o autor, 2022.

A comparação dos resultados entre ISE e CI foi feita através do teste *t-Student*, com um nível de confiança de 99%, para cada amostra. Os valores de $t_{\text{calculado}}$ estão descritos na Tabela 2 acima. Para esta avaliação estatística utilizou-se a ferramenta de Análise de Dados do *Microsoft Office Excel*[®] - Teste t: Duas amostras presumindo variâncias equivalentes. Os valores de $t_{\text{calculado}}$ foram menores que o valor de $t_{\text{crítico}} = 5,84$, ou seja, os resultados de concentração de NO_3^- obtidos *via* ISE e CI podem ser considerados estatisticamente equivalentes. As amostras afluente e zona anaeróbia apresentaram resultados abaixo do LOQ, logo, devido a essa incerteza, estes pontos não foram mais monitorados. As amostras da zona aerada 1A, 1B e 1C apresentaram valores muito próximos entre si, então foi decidido monitorar apenas um dos pontos dessa zona, o ponto 1B.

Ao passo que, para aplicar o Teste t: Duas amostras presumindo variâncias equivalentes, foi necessário antes realizar um teste F para avaliar se as variâncias dos resultados dos dois métodos eram estatisticamente equivalentes. Então, utilizando-se a ferramenta de Análise de Dados do *Microsoft Office Excel*[®] - Teste F,

os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram todos menores que valor do $F_{\text{crítico}} = 199,5$, considerando-se 5 graus de liberdade e um nível de confiança de 95%. Com isso, as variâncias entre os dois métodos podem ser consideradas equivalentes para todos os pontos.

Analisando os resultados da Tabela 2 e as avaliações estatísticas, concluiu-se que o método ISE fornece resultados equivalentes aos do método de referência utilizado pela ETESA. Pode-se afirmar, portanto, que o método para determinação de NO_3^- via ISE proporciona resultados confiáveis e que sua aplicabilidade pode ser considerada uma ferramenta útil para auxiliar nos ajustes operacionais de uma ETE que busca otimizar o processo de NDS.

5.3 MONITORAMENTO DE NO_3^- VERSUS VARIÁVEIS DA ETE

Sabendo que nos meses iniciais do ano (jan-abr/2022) a entrada de nitrogênio amoniacal na ETESA esteve com concentração em torno de 30 mg de $\text{NH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ e, supondo que houvesse a conversão total dessa forma de nitrogênio a NO_3^- , conforme a Equação 3, seria possível encontrar no tanque aerado concentrações de NO_3^- nesta mesma faixa (30 mg $\text{NO}_3^-\text{-N.L}^{-1}$). No entanto, ao se monitorar a concentração de NO_3^- via ISE, obteve-se valores de aproximadamente 5,0 mg de $\text{NO}_3^-\text{-N.L}^{-1}$, ou seja, uma conversão menor que 20%.

Vale ressaltar que, apesar de não serem controlados pela estação, o pH e a temperatura foram monitorados e apresentaram valores médios durante este período de $6,56 \pm 0,21$ e $28,5 \pm 0,5$ °C, respectivamente. O mesmo aconteceu com o OD das zonas anóxica e aerada, que apresentaram valores médios de $0,02 \pm 0,01$ e $0,50 \pm 0,05$ mg $\text{O}_2\text{-L}^{-1}$, respectivamente. Estes parâmetros são fundamentais para uma melhor compreensão das formas de nitrogênio presentes na amostra.

Então, verificada a possibilidade da utilização do método ISE para monitorar a concentração de NO_3^- em tempo real na própria ETESA, foram avaliadas as possíveis alterações operacionais que de fato poderiam ser realizadas para contribuir com o aumento dessa conversão de NO_3^- .

Um dos parâmetros operacionais que poderia ser avaliado é a quantidade de OD no tanque de aeração. Para tanto, seria necessário alterar a vazão de ar difuso promovida pelos sopradores mecânicos. No entanto, esta não pôde ser realizada

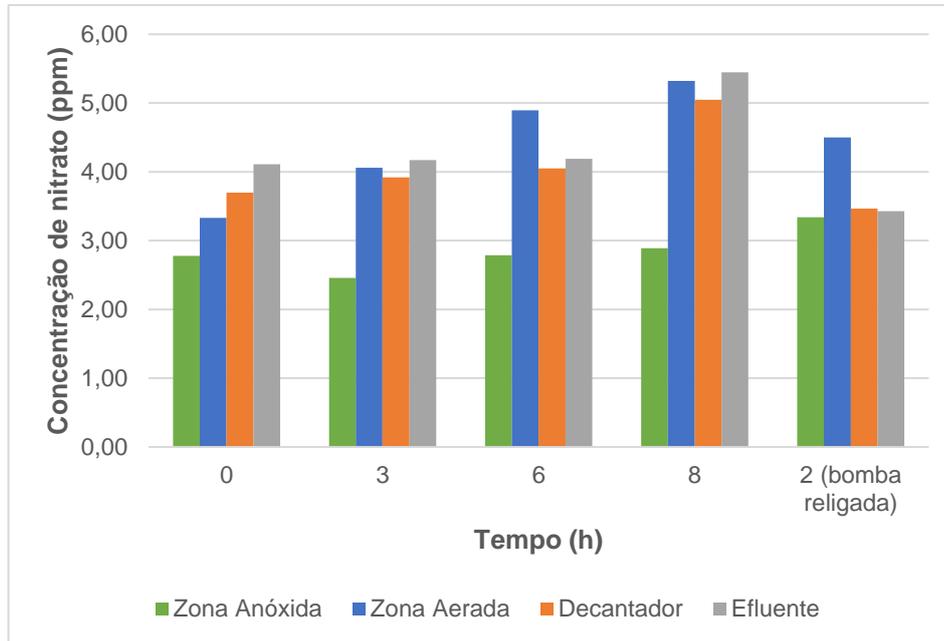
porque os sopradores já estavam trabalhando na sua capacidade máxima (60 Hz) e/ou necessitando de manutenção.

Outro parâmetro que poderia ser avaliado é a vazão de recirculação do lodo (Figura 2). Entretanto, a vazão da bomba responsável pela recirculação desse lodo não pôde ser variada, pois a mesma estava operando em capacidade máxima e necessitando manutenção para aumento de sua eficiência.

Assim, a única variável operacional que pôde ser avaliada neste estudo foi a recirculação interna de lodo entre a zona aerada e a zona anóxica (Figura 2). Isso foi conduzido através do acionamento de uma ou mais bombas mecânicas, ou até mesmo pelo seu desligamento. Na ETESA, em seu funcionamento normal, utiliza-se somente uma bomba de recirculação interna no tanque de LAAP, com uma vazão de $70 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. No entanto, existem três bombas idênticas que funcionam em sistema de revezamento. Sabendo disto, os testes de variações operacionais nessas bombas estão descritos a seguir.

O primeiro teste realizado foi o desligamento da bomba de recirculação interna pelo período de 8 h. A concentração de NO_3^- foi monitorada na zona anóxica, zona aerada, decantador e efluente final, utilizando o ISE, nos intervalos de 3, 6 e 8 h. Passado o tempo de 8 h, a bomba foi religada e a concentração de NO_3^- no sistema verificada após 2 h. A Figura 8 mostra o gráfico com os resultados de concentração de NO_3^- em relação ao tempo de desligamento da bomba de recirculação.

Figura 8 - Monitoramento da influência do tempo de desligamento da bomba de recirculação interna no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA



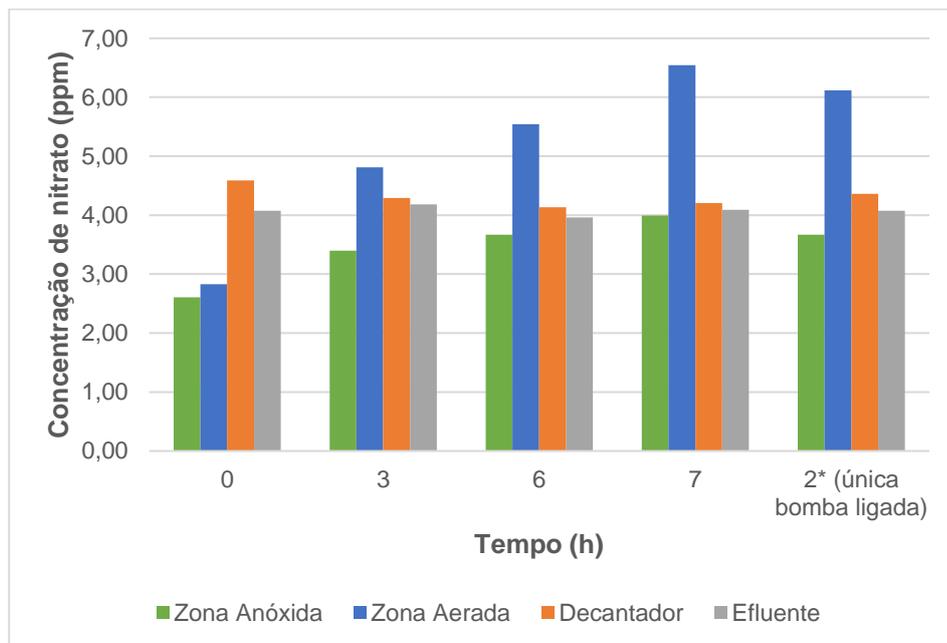
Fonte: o autor, 2022.

A análise do gráfico acima permite observar um aumento da concentração de NO_3^- na zona aerada durante todo o tempo de bomba desligada. Isso pode estar relacionado a um acúmulo de NO_3^- ocorrido no tanque devido à interrupção de recirculação de lodo. É possível notar no gráfico, também, que há um aumento de concentração de NO_3^- no efluente final quase que proporcional ao da zona aerada, principalmente quando chega-se em 8 h de bomba desligada. Apesar da concentração de NO_3^- estar dentro dos limites da legislação, essa é uma situação que busca ser minimizada. Em outras palavras, apesar do desligamento da bomba economizar energia elétrica, a interrupção da recirculação de lodo não melhora a qualidade do efluente final em termos de NO_3^- .

O segundo teste realizado foi o acionamento de duas bombas de recirculação interna simultaneamente, aumentando a vazão média para 140 L.s^{-1} . As bombas ficaram ligadas por um período de 7 h. A concentração de NO_3^- foi monitorada na zona anóxica, zona aerada, decantador e efluente final, utilizando o ISE, nos intervalos de 3, 6 e 7 h. Passado o tempo de 7 h com duas bombas acionadas, uma delas foi desligada para voltar as condições usuais de operação da ETESA e a concentração de NO_3^- no sistema foi verificada após 2 h. A Figura 9 mostra o gráfico com os

resultados de concentração de NO_3^- em relação ao tempo de acionamento das bombas.

Figura 9 - Monitoramento da influência do acionamento de duas bombas de recirculação interna durante 7 h no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA



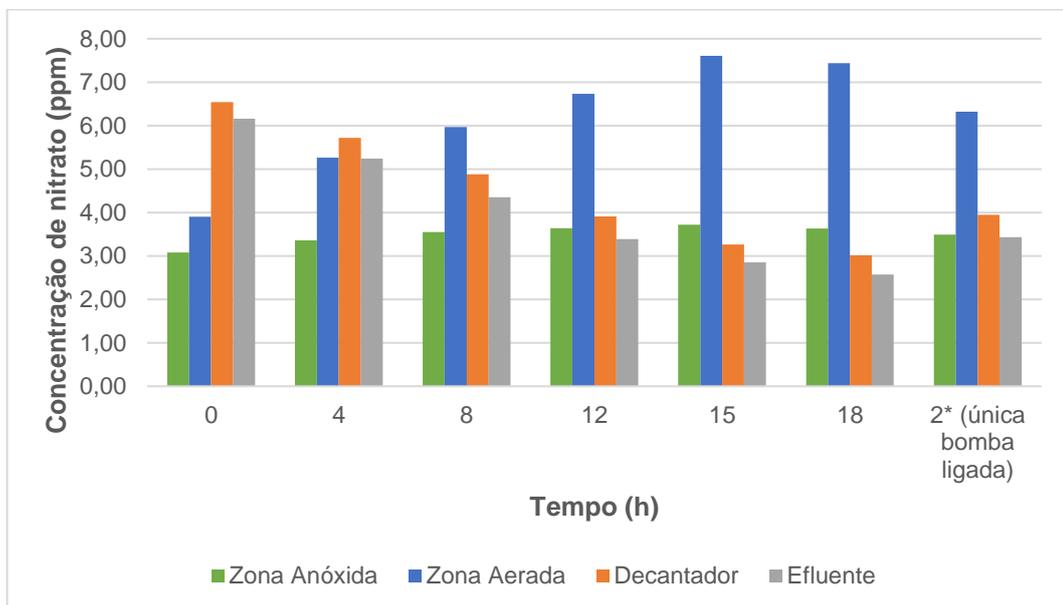
Fonte: o autor, 2022.

Ao analisar o gráfico acima pode-se perceber que houve um aumento da concentração de NO_3^- na zona aerada durante todo o tempo em que as duas bombas de recirculação interna permaneceram ligadas. Isso pode estar associado a uma maior retirada de concentração de sólidos que permitem a distribuição mais homogênea do OD no tanque de aeração, satisfazendo a necessidade de microrganismos nitrificantes. Também percebe-se no gráfico, que a concentração de NO_3^- no efluente final tende a se manter estável.

Como o segundo teste apresentou resultados mais satisfatórios que o primeiro (desligamento da bomba de recirculação interna), o mesmo foi reproduzido por um período maior de tempo. De tal forma que duas bombas de recirculação interna foram ligadas ao mesmo tempo, mantendo a vazão média de 140 L.s^{-1} , por um período de 18 h. Logo, a concentração de NO_3^- foi monitorada nos intervalos de 4, 8, 12, 15 e 18 h. Passado o tempo, uma das bombas foi desligada para voltar as condições usuais de operação da ETESA e a concentração de NO_3^- no sistema foi verificada após 2 h.

A Figura 10 mostra o gráfico com os resultados de concentração de NO_3^- em relação ao tempo de acionamento das bombas. Ao analisá-lo, pode-se perceber que novamente ocorreu um aumento da concentração de NO_3^- na zona aerada, durante todo o tempo em que as duas bombas de recirculação interna permaneceram ligadas. Também é possível notar que a concentração de NO_3^- no efluente final decaiu mais de 50%.

Figura 10 - Monitoramento da influência do acionamento de duas bombas de recirculação interna durante 18 h no teor de NO_3^- em diferentes zonas do tratamento da ETESA



Fonte: o autor, 2022.

Segundo Dos Santos *et al.* (2021), o aumento da recirculação interna, e consequentemente, da velocidade do fluxo, torna favorável a redução da concentração média de NO_3^- no efluente final porque essa condição pode estar associada à maior agitação interna nos compartimentos dos tanques de cada reator promovendo maior contato substrato biomassa.

6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Esta proposta tecnológica traz como benefícios, a aplicação da metodologia alternativa ISE para determinar a concentração de NO_3^- *in loco* numa ETE, desprendendo pouco tempo entre a coleta e a análise. Contudo, a análise por CI

continuará ocorrendo, independente do controle de NO_3^- na estação. Logo, uma avaliação comparativa de custos das duas técnicas foi realizada. A fonte de consulta dos valores foi no sistema SEI da ETESA. O custo da aquisição do cromatógrafo de íons da Metrohm foi de R\$ 223.000,00 e o custo por análise de NO_3^- pelo método de referência é de R\$ 113,41/amostra. O custo da aquisição do medidor de NO_3^- para ISE é de R\$ 12.300,00 e o custo da membrana utilizada neste equipamento é de R\$ 3.145,00. Os custos dos reagentes necessários para a produção de 1000 mL da solução tampão estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Custo de reagentes para a análise de NO_3^- *via* ISE

Reagente	Quantidade	Custo (R\$)
Sulfato de amônio	250 mL	2,39
Sulfato de alumínio octadecahidratado	17,32 g	0,91
Sulfato de prata	3,43 g	4,72
Ácido bórico	1,28 g	0,07
Ácido sulfâmico	2,52 g	0,14
Hidróxido de sódio	500 mL	0,10
Nitrato de sódio	1 g	0,53
Total		R\$ 8,86

Fonte: o autor, 2022.

O custo calculado dos reagentes e uso da membrana pelo método ISE é de R\$ 35,16/amostra. Esse valor foi calculado com base no uso de 25 mL da solução tampão para cada amostra e considerando a vida útil da membrana, que deve ser trocada a cada três meses de uso, com seu custo de R\$ 34,94/amostra. Em comparação com o método CI, o valor gasto por análise do método proposto para controle operacional é três vezes menor.

Quanto as variáveis operacionais, o acionamento de duas bombas de recirculação, apesar de aumentar o gasto energético, mostrou que pode contribuir para uma diminuição do teor de NO_3^- no efluente final, colaborando, assim, para que não haja um excesso desse composto nas águas.

7 CONCLUSÃO

O método alternativo empregando ISE para determinação de NO_3^- na estação foi aplicado e gerou resultados concordantes com os obtidos pelo método de referência empregando CI.

Ao incluir essa análise de teor de NO_3^- - que é comumente realizada em laboratórios fora de estações de tratamento - para dentro das ETEs, é possível monitorar a concentração de NO_3^- *in loco*. Esse tipo de monitoramento viabilizou uma avaliação mais criteriosa da influência da concentração de NO_3^- , das zonas do processo de NDS, sobre a qualidade do efluente final, permitindo que variações operacionais pontuais na ETESA fossem efetuadas em tempo real.

Limitações, por necessidade de manutenção dos equipamentos da estação, infelizmente, não permitiram avaliar se a frequência dos sopradores mecânicos, bem como, a vazão de recirculação de lodo (carga orgânica), acarretariam em alguma modificação do teor de NO_3^- nas zonas do processo de NDS. Todavia, foi possível demonstrar a influência da vazão de recirculação interna do lodo (carga nitrificada) na zona aerada e no efluente final: o emprego de uma maior recirculação diminuiu em mais de 50% a concentração de NO_3^- no efluente final.

Este trabalho trouxe, como uma proposta tecnológica, a aplicação de uma metodologia alternativa, de rápida execução e de baixo custo, para determinação de NO_3^- no processo biológico de tratamento do esgoto doméstico. Por fim, os resultados deste trabalho poderão ser utilizados como incentivo para que novas pesquisas relacionadas ao teor de NO_3^- em sistemas de lodo ativado das ETEs sejam realizadas, assim como auxiliar no desenvolvimento de novas metodologias para o monitoramento *in loco* de parâmetros físico-químicos de interesse ambiental e de saúde pública no esgoto.

8 ETAPAS FUTURAS

O monitoramento do teor de NO_3^- no processo NDS mostrou-se promissor com os resultados obtidos; logo, pretende-se torná-lo uma análise de rotina na ETESA.

Em relação aos estudos das variáveis, será necessário repetir o acionamento de duas bombas de recirculação interna por mais tempo para avaliar se o

comportamento é reprodutível. Ainda será necessário estudar as outras duas variáveis, recirculação de lodo e vazão de ar difuso, e suas influências no teor de NO_3^- durante o processo.

Como na ETESA também acontece a remoção de fósforo, a realização de análises do teor desse elemento será necessária para avaliar o impacto da mudança de condições operacionais da ETE. A eficiência mínima de remoção de fósforo deve ser de 75%, de acordo com a Resolução N^o. 355 de 2017 do Consema.

Por fim, para efetivamente verificar se a otimização no processo NDS influencia na remoção do nitrogênio, análises das outras formas de nitrogênio deverão ser realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.796** de Abril de 1997 – Água: Determinação de nitrogênio orgânico, Kjeldahl e total - Métodos macro e semimicro Kjeldahl.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de saneamento**. 4 ed. Brasília, 2015.

BRASIL. Conama. **Resolução Nº. 430 de 2011**. Dispões sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicação. Dou, (92). Brasília, 2011.

Brasil. Ministério da Saúde. Portaria 888, Padrão de Potabilidade, 2021.

BUENO, R. de F. **Avaliação na nitrificação e desnitrificação simultânea em estação de tratamento de esgoto em escala real**. 2017. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

CAO, S. M. de S. **Nitrificação e desnitrificação em situações críticas de substrato**. 2018. 1–168 f. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BITTENCOURT, C.; PAULA, M. A. S. **Tratamento de água e efluentes: fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos**. 1. ed. São Paulo: [s. n.], 2014.

DOS SANTOS, M. V. A. *et al.* Reatores híbridos anaeróbio e aeróbio para remoção de matéria orgânica e nitrogênio em esgoto doméstico diluído. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 591–600, 2021. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/esa/a/bsMCxTktnhQNL6JKDW49HDf/?lang=pt>. Acesso em: 25 fev. 2022.

EKMAN, M.; SAMUELSSON, P.; CARLSSON, B. **Adaptive control of the nitrate level in an activated sludge process**. *Water Science and Technology*, [s. l.], v. 47, p. 137–144, 2003. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/47/11/137/422204/137.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2022.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. de *et al.* Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 399–409, 2007.

INMETRO. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. Guia DQO-CGCRE-08. Revisão 05. Ago/16.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 8. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2017.

MARCOS VON SPERLING. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Lodos Ativadas**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. v. 4

METCALF; EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

Rio Grande do Sul. Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. **Resolução CONSEMA 355** de 2017.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – **4110 B – Determination of Anions by Ion Chromatography**, 23rd edition, 2017, American Public Health Association (APHA).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – **4500 D – Nitrate Electrode Method**, 23rd edition, 2017, American Public Health Association (APHA).

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª edição norte-americana*, 2nd ed. 2015.

SOUTO, G. D. de B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. São Carlos, 2009.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency – **Method 350.2. Nitrogen, Ammonia (Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric Distillation Procedure)** – 1974.

ZOPPAS, F. M. **Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea**. 2012. Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/76151>. Acesso em: 22 fev. 2022.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, Á. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 29–42, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/esa/a/hWQTNJv7sPvTfXFCdkMRSvQ/?lang=pt>. Acesso em: 22 fev. 2022.